

⑮



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 357 559
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: 89810631.5

⑤①

Int. Cl.⁵: **A 01 N 25/04**

⑱

Anmeldetag: 24.08.89

③①

Priorität: 02.09.88 CH 3282/88

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

⑥④

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦①

Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

⑦②

Erfinder: Damo, Zoltan, Dr.
Am Holderbusch 24
D-6239 Eppstein 2 (DE)

Neuenschwander, Ernst, Dr.

Beschreibung

Wässrige Formulierungen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wässrige Formulierungen von in Wasser schwer löslichen agrochemischen Wirkstoffen. Diese neuen Formulierungen stellen entweder Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser Emulsionen dar. Die neuen Formulierungen können in vorteilhafter Weise als Saatbeizmittel Verwendung finden.

Emulsionen, die in Wasser nur schwer lösliche Wirkstoffe der oben bezeichneten Art enthalten, neigen beim längeren Stehen zum Auskristallisieren oder zum Brechen (Entmischen) der Emulsion und sind damit nur begrenzt lager- und anwendungsstabil.

Es wurde nun gefunden, dass bei in Wasser schwer löslichen Wirkstoffen die Ausbildung von Kristallen oder auch das Brechen wässriger Emulsionen verhindert und damit die Lagerfähigkeit verbessert werden kann, wenn man diese Wirkstoffe mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Verbindungen in wässrige Formulierungen überführt. So zeigen zum Beispiel wässrige Formulierungen herkömmlicher Art im Falle des Wirkstoffs Furathiocarb O-Butyl-O-2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N,N'-dimethyl-N,N'-thiodicarbamat) eine ausgeprägte Tendenz zum Auskristallisieren dieses Wirkstoffs.

Gegenstand der Erfindung sind somit wässrige Formulierungen enthaltend 1 bis 70, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% eines in Wasser schwer löslichen agrochemischen Wirkstoffs neben einer die Kristallisation der Aktivsubstanz oder das Brechen der Emulsion inhibierenden Menge einer Verbindung der Formel I

R-O-M (I),

worin

R C₁₂-C₂₀-Alkyl; C₁₂-C₂₀-Alkenyl; Phenyl; 4-Biphenyl; 2- bis 3-fach durch α -Methylbenzyl oder α -Methyl-4-methylbenzyl substituiertes Phenyl; oder 1- bis 3-fach durch Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet, wobei die Summe der in den Alkylgruppen vorliegenden Kohlenstoffatome 1 bis 18 beträgt; und M Wasserstoff; ein Kationenäquivalent eines Alkali- oder Erdalkalions; oder falls R Phenyl, 4-Biphenyl, durch α -Methylbenzyl, α -Methyl-4-methylbenzyl oder Alkyl substituiertes Phenyl ist und auch für ein Ammonium, mono- oder di-Ethanolammonium stehen kann; sowie gewünschtenfalls weitere Formulierungshilfsstoffe und/oder weitere agrochemische Wirkstoffe.

Als bei agrochemischen Formulierungen gebräuchliche Formulierungshilfsstoffe sind unter anderem zu nennen: Emulgatoren, Dispergatoren, Verdicker, Antischaummittel, Stabilisatoren, Farbstoffe, Haftmittel, Konservierungsmittel, Puffer und Kältestabilisatoren.

Agrochemische Wirkstoffe sind insbesondere Herbizide, Fungizide, Insektizide, Akarizide, Gametozide, Rodentizide, Nematizide, Wachstumsregulatoren und Safener. Als in Wasser schwerlöslich sind diejenigen agrochemischen Wirkstoffe anzusehen, welche bei 20°C zu weniger als 1 % in Wasser löslich sind.

In vorteilhafter Weise ist der erfindungsgemäss vorgeschlagene Formulierungstyp für agrochemische Wirkstoffe geeignet, die einen Schmelzpunkt im Bereich von -5°C bis +70°C aufweisen.

Somit kommen als Wirkstoffe sowohl Substanzen in Frage, die bei Raumtemperatur flüssig sind, als auch Substanzen, die bei Raumtemperatur fest sind. Gleichwohl tritt das Problem des Auskristallisierens der Aktivsubstanz auch bei den bei Raumtemperatur (Temperaturen unter 40°C) flüssigen Aktivsubstanzen auf, da agrochemische Formulierungen auch bei tieferen Temperaturen (z.B. Lagerung in ungeheizten Räumen) kältestabil sein müssen.

Als agrochemischer Wirkstoff ist insbesondere das Insektizid Furathiocarb (Butyl 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N,N'-dimethyl-N,N'-thiodicarbamat) zu nennen, welches in "The Pesticide Manual, 7th Ed. The British Crop Prot. Council. (Ed), 6850" und in der britischen Patentschrift 1 583 713 beschrieben ist. Als weitere geeignete Wirkstoffe sind das Insektizid Methidathion (S-2,3-Dihydro-5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3-yl-methyl-O,O-dimethyldithiophosphat; Pesticide Manual, 8th Ed. 1987, Seite 546) und das Herbizid Trimexachlor (N-Chloracetyl-N-Isopropyl-3,3,5-trimethylcyclohex-1-enamin, beschrieben in EP-A-0 013 429) zu nennen.

Die Verbindungen der Formel I entsprechen aufgrund ihrer chemischen Struktur Phenolen, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen.

Aus der Gruppe der Phenole sind die nachstehend genannten Untergruppen bevorzugt:

a) Phenol

b) 4-Hydroxybiphenyl

c) 1- bis 3-fach durch (C₁-C₆)-Alkylgruppen substituierte Phenole; wie etwa Mono-butylphenol, Di-butylphenol, Tri-butylphenol; besonders bevorzugt sind die sek-Butylphenole wie Mono-sek-butylphenol, Di-sek-butylphenol, Tri-sek-butylphenol,

d) 1-fach durch eine (C₆-C₁₈)-Alkylgruppe substituierte Phenole; wie etwa Nonylphenol, Octylphenol, Dodecylphenol,

e) 2-fach durch (C₄-C₉)-Alkylgruppen substituierte Phenole; wie etwa Di-nonylphenol, Di-octylphenol,

f) 2- bis 3-fach durch α -Methylbenzyl oder α -Methyl-4-methylbenzyl substituierte Phenole; wie etwa 2,4,6-Tris-[α -methylbenzyl]-phenol; 2,4,6-Tris-[α -methyl-4-methylbenzyl]-phenol.

Aus der Gruppe der gesättigten und ungesättigten Alkohole sind primäre gesättigte oder primäre 1- bis 3-fach ungesättigte (C₁₂-C₂₀)-Alkohole bevorzugt, also Fettalkohole wie z.B. Oleylalkohol, Laurylalkohol oder Stearylalkohol.

Die Fettalkohole können, bedingt durch ihr Herstellungsverfahren auch als Gemisch unterschiedlicher

Alkohole vorliegen; wie etwa Cocosfettalkohol.

Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise auch in Form ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze (wie etwa der Li-, Na-, K-, Ca- oder Mg-Salze) oder im Falle der Phenole auch in Form ihrer Ammonium- oder anderer Aminsalze (wie etwa der mono- oder di-Ethanolammoniumsalze) vorliegen.

Die Salze der Formel I (in denen M nicht für Wasserstoff steht) können auch in Mischungen mit anderen Salzen von Verbindungen der Formel I oder auch in Mischung mit Alkoholen oder Phenolen der Formel I (in denen M für Wasserstoff steht) vorliegen.

Die zur Verhinderung der Kristallisation der agrochemischen Wirkstoffe mindestens erforderliche Menge an Verbindungen 1 kann durch einfache Versuche ermittelt werden. In vorteilhafter Weise beträgt das Gewichtsverhältnis von agrochemischen Wirkstoff zu der Verbindung der Formel I 20:1 bis 3:1, insbesondere 10:1 bis 5:1.

In vorteilhafter Weise können die agrochemischen Wirkstoffe mit den Verbindungen der Formel I angelöst und danach in der wässrigen Phase dispergiert werden. Wirkstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind werden durch Erwärmen (vor oder nach dem Zumischen der Verbindung der Formel I) verflüssigt.

Es wurde gefunden, dass die Verbindungen der Formel I in wässrigen agrochemischen Formulierungen auch eine gewisse Emulgierwirkung aufweisen.

Dies bewirkt als weiteren vorteilhaften Effekt, dass bei Verwendung von Verbindungen der Formel I der Anteil an Formulierungshilfsstoffen in agrochemischen Formulierungen verringert werden kann.

Neben den eingangs aufgeführten Verbindungen der Formel (I) können die erfindungsgemässen Formulierungen aber auch noch Emulgatoren enthalten. Bevorzugt sind nichtionische oder anionische Emulgatoren in Mengen von 0,1 - 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 - 5 Gew.%. 20

Geegnerte anionische Emulgatoren können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀-C₂₂), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können, genannt. 25

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Emulgatoren verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate, wie etwa das Calciumdodecylbenzolsulfonat.

Als nicht ionische Emulgatoren kommen in erster Linie Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 10 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. 30

Als Beispiele nichtionischer Emulgatoren seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykolether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt. 35

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemässen Formulierungen enthalten sein können, kommen auch Konservierungsmittel, Farbstoffe, Puffer, Kältestabilisatoren und Mittel zur Verbesserung der chemischen Stabilität des Wirkstoffs in Betracht. Als Beispiele für Konservierungsmittel seien 2-Hydroxybiphenyl und Sorbinsäure genannt. Als Beispiele für Farbstoffe seien Azofarbstoffe und Phthalocyanin-Farbstoffe angeführt. Als Puffer substanz sei hier Natriumdihydrogenphosphat, Ammoniumacetat, Diammoniumphosphat erwähnt. Als Beispiele für Kältestabilisatoren seien vorzugsweise Glycerin, aber auch Harnstoff, Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyglykole, verschiedene Zucker und Salze, wie Ammoniumsulfat und Natriumoleat genannt. Diese Kältestabilisatoren können in der erfindungsgemässen Emulsion in Mengen von 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% anwesend sein. Die Kristallisationsinhibitoren werden wässrigen Formulierungen zur Verbesserung der Kältestabilität der wässrigen Phase zugesetzt, wogegen die Verbindungen der Formel I unter anderem eine Verbesserung der Kältestabilität der emulgierten organischen Phase bewirken. Als Haftmittel zu nennen sind unter anderem wässrige Polymersuspensionen, wie etwa Latexsuspensionen. 40 45

Die erfindungsgemässen Formulierungen werden in ihrer allgemeinen Form so hergestellt, dass man eine Mischung aus Wirkstoff und Verbindung der Formel (I) unter Rühren in der erforderlichen Menge Wasser emulgiert. Soll die Formulierung noch weitere Substanzen der oben aufgeführten Art enthalten, so werden im allgemeinen die wasserlöslichen Substanzen zunächst in der erforderlichen Menge Wasser gelöst. Hierzu wird dann unter Rühren das Gemisch aller nicht in Wasser löslichen Komponenten emulgiert. Solche Wirkstoffe, die in fester Form vorliegen, können zunächst zusammen mit der Verbindung der Formel I verflüssigt werden. Zu dieser Lösung werden dann alle anderen nicht in Wasser löslichen Komponenten gegeben und diese Mischung wird dann in Wasser emulgiert. 50 55

Die Zugabe der verschiedenen Phasen zueinander erfolgt zweckmässigerweise langsam unter gleichmässigem Rühren bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, z.B. bei Temperaturen zwischen 10 und 60°C, mit üblichen Rührgeräten. Dabei bildet sich eine feinteilige Emulsion. Eine Nachbehandlung der entstehenden Emulsion ist nicht notwendig, kann aber vorgenommen werden, sofern diese gewünscht wird. 60

Die erfindungsgemässen Formulierungen können entweder in der zubereiteten Form oder nach vorheriger Verdünnung appliziert werden. Die Aufwandmenge richtet sich dabei nach der Konzentration der Wirkstoffe in der Emulsion und nach der jeweiligen Indikation.

Die Anwendung der erfindungsgemässen Emulsionen erfolgt nach den üblichen Methoden, also z.B. durch 65

Spritzen-, Sprühen oder Giessen.

Die erfindungsgemässen Formulierungen sind insbesondere für solche agrochemischen Zubereitungen geeignet, in denen die wässrige Formulierung unverdünnt oder nur mässig mit Wasser verdünnt angewendet wird.

- 5 Dies sind insbesondere Saatbeizmittel von Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Gametoziden, Nematiziden, Rodentizide, Wachstumsregulatoren oder von Safenern (Safener sind Stoffe mit kulturpflanzenprotektiver Wirkung).

Insgesamt zeichnen sich die erfindungsgemässen Formulierungen durch eine Reihe von Vorteilen aus:

- keine Kristallbildung
- 10 - bei Langzeitlagerung bleiben diese Emulsionen zwischen -10°C bis +54°C physikalisch unverändert,
- keine organische Lösemittel,
- hoher Flammpunkt der Emulsionen,
- keine Geruchsbelästigung durch organische Lösemittel,
- einfache Herstellungsweise der Emulsionen,
- 15 - hohe Pflanzen- und Saatgutverträglichkeit,
- keine nachteilige Beeinflussung der Wirkungsstärke des agrochemischen Wirkstoffs.

Für die Anwendungen als Saatbeizmittel sind die vorstehend genannten und generell für den erfindungsgemässen Formulierungstyp angegebenen Vorteile von besonderer Bedeutung.

- 20 Insbesondere hat sich gezeigt, dass das mit der erfindungsgemässen Formulierung behandelte Saatgut eine, im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle, gute Keimfähigkeit besitzt. Daher können die erfindungsgemässen Formulierungen in besonders vorteilhafter Weise als Saatbeizmittel eingesetzt werden.

Unter dem Begriff Saatgut sind alle generativen Pflanzenteile zu verstehen, die zur Vermehrung der Kulturpflanze eingesetzt werden können. Dazu zählen z.B. Samenkörner (Saatgut im engeren Sinne), Wurzeln, Früchte oder Knollen.

- 25 In erster Linie werden Saatbeizmittel aber zur Behandlung von Samenkörnern verwendet. Von besonderer Bedeutung sind dabei Samenkörner der folgenden Pflanzenarten:

- Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben (Zucker- und Futterrüben); Hülsenfrüchte (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Oelkulturen (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Erdnüsse); Gürkengewächse (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Gemüsesorten (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); oder Mais; sowie Zierpflanzen und Gräser. Bevorzugt werden Mais- und Zuckerrübensaatgut behandelt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Saatbeizung unter Verwendung der erfindungsgemässen wässrigen Formulierungen und das behandelte Saatgut.

35 Beispiel 1

- Die in den folgenden Tabellen aufgeführten Formulierungen werden hergestellt, indem der Wirkstoff Furathiocarb bei 40 bis 50°C mit den Verbindungen der Formel I und gegebenenfalls weiteren Emulgatoren vermischt wird. Die dabei entstehende homogene Lösung wird dann innerhalb von 2 bis 4 Minuten unter Rühren in der erforderlichen Menge Wasser emulgiert. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 Minuten nachgerührt. Man erhält leicht gefärbte, viskose Emulsionen. Diese Emulsionen werden bei 20°C bzw. -5°C bis +54°C gelagert und deren Stabilität überwacht.

- In den Formulierungsbeispielen 1 bis 29 sind Rezepturen angegeben, die während sechsmonatiger Lagerung keine Kristallisation des Wirkstoffs zeigen. Lässt man in den Formulierungen gemäss Beispiel 1 bis 29 die Verbindung der Formel I weg, kristallisiert der Wirkstoff bereits nach wenigen Tagen aus.

Alle Formulierungen 1 bis 29 enthalten Wasser in der jeweils sich zu 100 Gew.-% ergänzenden Menge.

Emulgator 1 ist Calcium-Dodecylbenzolsulfonat,

Emulgator 2 ist ein n-Butanol-Propylenoxid-Ethylenoxid Blockpolymer; Gewichtsanteil Propylenoxid 44 %, Gewichtsanteil Ethylenoxid 54 %.

Tabelle 1

Formulierung No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Furathiocarb	% 50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Emulgator 1	% 0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	-	-	0,4	0,4	-	-
Emulgator 2	% 0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	-	-	0,6	0,6	-	-
Mono-sek- butylphenol	% 10,0	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Di-sek- butylphenol	%	-	-	10,0	15,0	20,0	-	-	-	-	-
Tri-sek- butylphenol	%	-	-	-	-	-	10,0	15,0	10,0	15,0	-
Oleylalkohol	%	-	-	-	-	-	-	-	-	25,0	30,0

Formulierung No		12	13	14	15	16
Furathiocarb	%	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Mono-n-nonylphenol	%	5,0	10,0	15,0	-	-
n-Nonylphenol	98,9 %	-	-	-	10,0	15,0
Na-n-Nonylphenolat:	1,1 %	-	-	-	-	-

Formulierung No		17	18	19	20	21	22	23	24	25
5	Furathiocarb	%	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
	Di-n-nonylphenol	%	10,0	15,0	10,0	-	-	-	-	-
10	Emulgator 1	%	-	-	0,4	-	0,4	-	-	-
	Emulgator 2	%	-	-	0,6	-	0,6	-	-	-
15	n-Octylphenol	%	-	-	-	10,0	10,0	-	-	-
	n-Dodecylphenol	%	-	-	-	-	-	10,0	15,0	-
20	n-Dodecylphenol	98,6 %								
	Na-n-Dodecylphenolat	1,4 %	-	-	-	-	-	-	10,0	15,0
25										

30	Formulierung No		26	27	28	29
35	Furathiocarb	%	50,0	50,0	50,0	50,0
40	Trimethylstyrylphenol	97,6 %	15,0	10,0	-	-
	Trimethylstyrylphenol	2,4 %				
45	Trimethylstyrylphenol	%	-	-	15,0	10,0

50

Beispiel 2Behandlung von Zuckerrübensamen

- 55 1 kg Zuckerrübensamen der Sorte KWS Kawevera werden mit
 40 g einer wässrigen wie folgt zusammengesetzten Formulierung gebeizt:
 50 % Furathiocarb
 15 % Tri-sek-butylphenol
 5 % 1,2-Propylenglykol
 60 30 % Wasser

Die Formulierung wird in einem Beizgerät mittels Schleuderscheibe auf das Saatgut aufgebracht und 2 Minuten nachgemischt, so dass eine gleichmässige Verteilung erreicht wird.

In Vergleichsversuchen werden analoge Formulierungen, die jedoch anstelle von 15 % Tri-sek-butylphenol, Xylol oder Adipinsäuredioctylester enthalten, in gleicher Weise auf die Zuckerrübensamen aufgebracht.

- 65 Das behandelte Saatgut wird folgendermassen auf Keimfähigkeit geprüft. 4 x je 25 Körner werden in einen

anfeuchteten Faltenfilter gegeben, der 7 Tage in einem Keimschrank (Temp. = 25°C, rel. LF = 95 %, Licht 8 Std./Tag) gestellt wird. Darauf zählt man, wie viele der pro Test insgesamt 100 Körner gekeimt sind. Der in diesem Beispiel beschriebene Versuch ergibt folgendes Resultat:

	<u>Keimzahl in %</u>	
Kontrolle	95	
Formulierung mit Tri-sek-butylphenol	93	
Formulierung mit Xylol	53	10
Formulierung mit Adipinsäuredioctylester	15	

Beispiel 3

Behandlung von Mais-Saatgut

1 kg Mais der Sorte Blizzard werden mit 33 g einer wässrigen wie folgt zusammengesetzten Formulierung gebeizt:

30 % Furathiocarb	20
6 % Tri-sek-butylphenol	
33 % Haftmittel (wässrige Latexsuspensionen)	
1,5 % Emulgator (nichtionisches Tensid)	
0,3 % Antischaum (Siliconöl)	
0,2 % Farbstoff (Irgalit rot)	25
29 % Wasser	

Das Produkt wird in einem Trommelmischer auf das Saatgut aufgegossen und sofort 3 Minuten intensiv gemischt. Anschliessend werden 18 g einer Mischung von Talk und Na-Al-Silicat im Verhältnis 2:1 und 1 % Farbstoff zugegeben und weitere 5 Minuten gemischt.

In Vergleichsversuchen werden analoge Formulierungen, die jedoch anstelle von 6 % Tri-sec. Butylphenol, Cyclohexanon, Xylol oder Dimethylphthalat enthalten, in gleicher Weise auf das Mais-Saatgut aufgebracht.

Das behandelte Saatgut wird wie in Beispiel 2 beschrieben auf Keimfähigkeit geprüft.

Der in diesem Beispiel beschriebene Versuch ergibt folgendes Resultat:

	<u>Keimzahl in %</u>	
Kontrolle	96	
Formulierung mit Tri-sek-butylphenol	99	
Formulierung mit Cyclohexanon	54	40
Formulierung mit Xylol	31	
Formulierung mit Dimethylphthalat	23	

Patentansprüche

1. Wässrige Formulierung enthaltend 1 bis 70 Gew.%, eines in Wasser schwer löslichen agrochemischen Wirkstoffs neben einer die Kristallisation der Aktivsubstanz oder das Brechen der Emulsion inhibierenden Menge einer Verbindung der Formel IR-O-M (I),

worin

R C₁₂-C₂₀-Alkyl; C₁₂-C₂₀-Alkenyl; Phenyl; 4-Biphenyl; 2- bis 3-fach durch α -Methylbenzyl oder α -Methyl-4-methylbenzyl substituiertes Phenyl; oder 1- bis 3-fach durch Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet, wobei die Summe der in den Alkylgruppen vorliegenden Kohlenstoffatome 1 bis 18 beträgt; und M Wasserstoff; ein Kationenäquivalent eines Alkali- oder Erdalkalions; oder falls R Phenyl, 4-Biphenyl, durch α -Methylbenzyl, α -Methyl-4-methylbenzyl oder Alkyl substituiertes Phenyl ist und auch für ein Ammonium, mono- oder di-Ethanolammonium stehen kann;

sowie gewünschtenfalls weitere Formulierungshilfsstoffe und/oder weitere agrochemische Wirkstoffe.

2. Wässrige Formulierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 20 bis 70 Gew.% eines in Wasser schwer löslichen agrochemischen Wirkstoffs.

3. Wässrige Formulierung gemäss Anspruch 1 oder 2, enthaltend Butylphenol, Di-butylphenol, Tri-butylphenol, Tetra-butylphenol, Oleylalkohol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, Cocosfettalkohol, Nonylp-

henol, Di-nonylphenol, Octylphenol, Di-octylphenol, Dodecylphenol, 2,4,6-Tris-[α -methyl-4-methylbenzyl]-phenol oder 2,4,6-Tris-[α -methylbenzyl]-phenol oder deren Salze als Verbindung der Formel I.

4. Wässrige Formulierung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Verbindung der Formel I mindestens ein sek-Butylphenol enthält.

5. Wässrige Formulierungen gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 gekennzeichnet durch ein Gewichtsverhältnis von agrochemischen Wirkstoff zu Verbindung der Formel I von 20:1 bis 3:1.

6. Wässrige Formulierung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 enthaltend 0,1 bis 10 Gew % eines Emulgators.

7. Wässrige Formulierung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 enthaltend 2 bis 20 % eines Kältestabilisators.

8. Wässrige Formulierung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 enthaltend einen im Bereich von -50 bis +70°C schmelzenden agrochemischen Wirkstoff.

9. Wässrige Formulierung nach Anspruch 8 enthaltend Furathiocarb als Wirkstoff.

10. Wässrige Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthaltend Methidathion als Wirkstoff.

11. Wässrige Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthaltend Trimexachlor als Wirkstoff.

12. Saatbeizmittel bestehend aus einer wässrigen Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10.

13. Saatbeizmittel gemäss Anspruch 12 enthaltend als Wirkstoff Furathiocarb oder Methidathion und ein Haftmittel.

14. Verfahren zur Beizung von Saatgut, dadurch gekennzeichnet, dass man das Saatgut mit einer herbizid, fungizid, insektizid, akarizid, gametozid, nematizid, rodentizid pflanzenwuchsregulatorisch oder kulturpflanzenprotektiv wirksamen Menge einer wässrigen agrochemischen Formulierung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, 12 oder 13 behandelt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Saatgut mit einem Saatbeizmittel nach Anspruch 12 oder 13 behandelt.

16. Das mit einer herbizid, fungizid, rodentizid, insektizid, akarizid, gametozid, nematizid, pflanzenwuchsregulatorisch oder kulturpflanzenprotektiv wirksamen Menge einer agrochemischen Formulierung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, 12 oder 13 behandelte Saatgut.

17. Saatgut nach Anspruch 16, welches mit einem Saatbeizmittel nach Anspruch 12 oder 13 behandelt worden ist.

18. Saatgut nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um gemäss Anspruch 12 oder 13 behandeltes Mais- oder Zuckerrübensaatgut handelt.